

# RETARDATION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND ELLIPTICAL POLARIZATION PLATE

Publication number: JP2002311240

Publication date: 2002-10-23

Inventor: YAJIMA TAKATOSHI

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international: B29C41/30; B29C55/06; G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/13363; B29C41/00; B29C55/04; G02B5/30; G02F1/13; (IPC1-7): G02B5/30; B29C41/30; B29C55/06; G02F1/1335; G02F1/13363; B29K1/00; B29L7/00; B29L11/00

- european:

Application number: JP20010116728 20010416

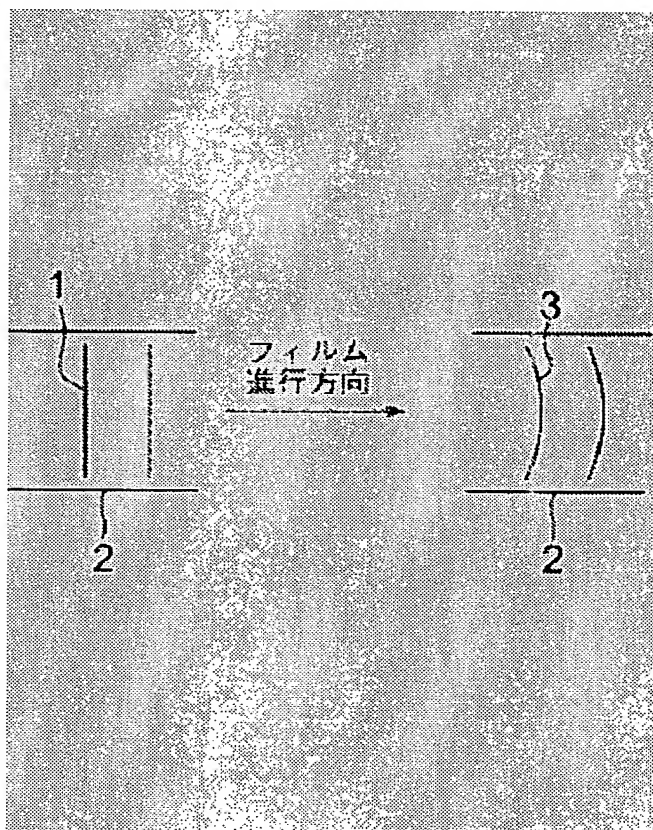
Priority number(s): JP20010116728 20010416

Report a data error here

## Abstract of JP2002311240

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a retardation film having positive wavelength dispersion characteristics and little irregularity in the angle in the direction of the slow phase axis.

**SOLUTION:** In the method for manufacturing a retardation film by at least uniaxially stretching a cellulose ester film obtained by the solution flow-casting method, a cellulose ester dope containing the cellulose ester and an organic solvent is spread on a supporting body and the organic solvent is vaporized until the film can be released. Then the film is released from the supporting body and dried further. While the obtained cellulose ester film is carried in the direction opposite to the flow casting direction, the film is stretched in the longitudinal direction.



Partial Translation of  
JP 2002-311240 A

Publication Date : October 23, 2002  
Application No. : 2001-116728  
Application Date : April 16, 2001  
Applicant : Konica Corporation

Title of the Invention :  
RETARDATION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME  
AND ELLIPTICALLY POLARIZING PLATE

Translation of Paragraph [0059]

[0059] Furthermore, in the present invention, it is also preferable that, during the film formation of the above-described cellulose ester according to a flow-expanding method, when the separated web is dried while being conveyed by being rolled onto a plurality of rolls, the distance between the adjacent rolls (the distance from the position where the web is in contact with one of the rolls to the position where the web is in contact with the other roll) is set to 30% to 300% of the width of the web. By drying the web in the above-described manner, it is possible to obtain a retardation film that exhibits little variation in the angle of the slow axis. It is more preferable that the distance between the adjacent rolls is in the range from 50% to 150% of the width of the web.

\*\*\*\*\*

## 書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開2002-311240(P2002-311240A)  
(43)【公開日】平成14年10月23日(2002. 10. 23)  
(54)【発明の名称】位相差フィルム及びその製造方法並びに楕円偏光板  
(51)【国際特許分類第7版】

G02B 5/30  
B29C 41/30  
55/06  
G02F 1/1335 510  
1/13363  
// B29K 1:00  
B29L 7:00  
11:00

## 【FI】

G02B 5/30  
B29C 41/30  
55/06  
G02F 1/1335 510  
1/13363  
B29K 1:00  
B29L 7:00  
11:00

【審査請求】未請求

【請求項の数】14

【出願形態】OL

【全頁数】13

(21)【出願番号】特願2001-116728(P2001-116728)

(22)【出願日】平成13年4月16日(2001. 4. 16)

(71)【出願人】

【識別番号】000001270

【氏名又は名称】コニカ株式会社

【住所又は居所】東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)【発明者】

【氏名】矢島 孝敏

【住所又は居所】東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【テーマコード(参考)】

2H049  
2H091  
1F205  
1F210

【Fターム(参考)】

2H049 BA04 BA06 BA25 BB03 BB12 BB33 BB43 BB49 BB51 BB62 BC03 BC05 BC09 BC14 BC22  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 FC07 HA07 HA10 KA02 LA18 LA19  
1F205 AA01 AD08 AG01 AH73 GA07 GB02 GB13 GC06 GF24 GN22 GW41

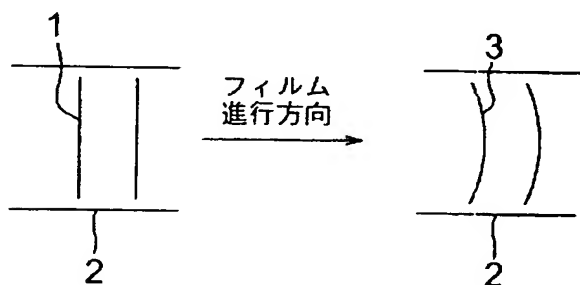
4F210 AA01 AD08 AG01 AH73 QC02 QC13 QD01 QD19 QG01

## 要約

## (57)【要約】

【課題】正の波長分散特性があり、遅相軸方向の角度むらが少ない位相差フィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、更に乾燥して得られたセルロースエステルフィルムを、その流延方向とは反対方向に搬送しながら、縦方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。



## 請求の範囲

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、更に乾燥して得られたセルロースエステルフィルムを、その流延方向とは反対方向に搬送しながら、縦方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項2】セルロースエステルフィルムの残留溶媒量が2質量%以下で、縦方向に1.05倍～2.0倍延伸することを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項3】溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、更に乾燥して得られたセルロースエステルフィルムを、その流延方向と反対方向に搬送しながら、横方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項4】セルロースエステルフィルムの残留溶媒量が2質量%以下で、横方向に1.05倍～2.0倍延伸することを特徴とする請求項3に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項5】セルロースエステルフィルムが、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、次いで剥離したウェブの巾を保持するか、または0～10%巾方向に収縮しながら乾燥して得られたセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項6】セルロースエステルフィルムが、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、次いで剥離したウェブを、ロール間の距離が流延膜の巾に対し20～300%である複数のロールに巻回しながら搬送しつつ乾燥して得られたセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項7】セルロースエステルフィルムが、凸の延伸線をもつことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項8】溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、該セルロースエステルフィルムは、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離して次いで剥離したウェブの残留溶媒量が5～100質量%の範囲のときに縦方向に延伸倍率1.01倍～1.5倍の範囲で縦延伸して得られたセルロースエステルフィルムをその流延方向と反対方向に搬送しながら縦方向に1.04倍～1.99倍再延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項9】溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、該セルロースエステルフィルムは、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離して次いで剥離したウェブの残留溶媒量が5～100質量%の範囲のときに巾方向に延伸倍率1.01倍～1.5倍の範囲で横延伸して得られたセルロースエステルフィルムをその流延方向と反対方向に搬送しながら横方向に1.04倍～1.99倍再延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項10】セルロースエステルが下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

(I)  $2.3 \leq X+Y \leq 2.85$  (II)  $1.4 \leq X \leq 2.85$  但し、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基及び／またはブチル基の置換度である。

【請求項11】セルロースエステルのアセチル基の置換度が1.4～2.4であることを特徴とする請求項10に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項12】セルロースエステルの数平均分子量が60000～300000であることを特徴とする請求項10又は11に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項13】請求項1～12のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法により得られたことを特徴とする位相差フィルム。

【請求項14】請求項13に記載の位相差フィルムを偏光フィルムの少なくとも片面に貼り合わせたことを特徴とする楕円偏光板。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は位相差フィルム及びその製造方法並びに楕円偏光板に関する。特にレタレーション特性や遅相軸の角度むらの少ない光学的に均一な位相差フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】各種OA機器などの表示部分に用いられている、ツイステッドネマチック液晶表示装置やスーパーツイステッドネマチック液晶表示装置などでは、液晶セルで生じる位相差により表示画面が着色するという欠点があり、この欠点を解消するため、位相差フィルムが用いられている。この位相差フィルムは、偏光板と貼り合わされて楕円偏光板や円偏光板として用いられることが多い。

【0003】これらの表示装置は、年々高精細化とともに大型化されてきており、それに用いられる位相差フィルムは、面内方向のレタレーションや厚み方向のレタレーション、さらには遅相軸方向等を広い範囲で均一にコントロールされたものであることが求められている。

【0004】また、位相差フィルムの波長分散特性も注目されてきている。つまり長波長ほど大きい位相差を示すものが要望されてきている。例えば位相差フィルムを四分の一波長板として用いる場合を例にとると、可視光の波長400～700nmの範囲で、いずれの波長においても四分の一波長の位相差を示すことが好ましい。

【0005】位相差フィルムは、一般には固有複屈折率の大きいポリカーボネート系の樹脂を縦方向（製造の際にフィルムの走行する方向）に一軸延伸したものが用いられている。ところがポリカーボネート系の位相差フィルム単独では上述した様な正の波長分散特性を得ることはできなかった。

【0006】更に、フィルムの中方向で延伸線が曲がる現象が起こり遅相軸の角度がフィルムの中方向で両端部に向かって角度が大きくなる角度むらが発生するという問題があった。

【0007】これは、延伸前のフィルムの中方向に真っ直ぐに線を引いておき、延伸機で延伸すると、延伸後のフィルムでは線が弓状に曲がる現象である。縦延伸の場合、遅相軸の方向がフィルムの中方向の中央では縦方向であるが、フィルムの両端部に向かう程、縦方向からの角度が大きくなってしまふのである。また、横延伸の場合、遅相軸の方向がフィルムの中方向の中央では横方向であるが、フィルムの両端部に向かう程、横方向からの角度が大きくなってしまふのである。

【0008】上述した様な遅相軸の角度むらの大きい位相差フィルムは、液晶表示装置に用いても表示画面の着色が甚だしく実用に耐えないのが現状である。

【0009】延伸線の曲がる現象については、ポリエステルフィルムの2軸延伸に関してよく検討されており、延伸線の曲がる現象をボーイング現象と呼び種々改良方法が提案されている。このボーイング現象は、横延伸時にフィルムの進行方向に対して凹の延伸線を有している。ところがセルロースエステルを用いた場合横延伸による延伸線はフィルム進行方向に対して凸の形状を有しており、ポリエステルフィルムの場合とは現象が異なっており、改良方法をそのまま用いても必ずしも効果が得られるとは期待できない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、正の波長分散特性があり、遅相軸方向の角度むらが少ない位相差フィルムの製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0012】1. 溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、更に乾燥して得られたセルロースエステルフィルムを、その流延方向とは反対方向に搬送しながら、縦方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0013】2. セルロースエステルフィルムの残留溶媒量が2質量%以下で、縦方向に1.05倍～2.0倍延伸することを特徴とする前記1に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0014】3. 溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、更に乾燥して得られたセルロースエステルフィルムを、その流延方向と反対方向に搬送しながら、横方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0015】4. セルロースエステルフィルムの残留溶媒量が2質量%以下で、横方向に1.05倍～2.0倍延伸することを特徴とする前記3に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0016】5. セルロースエステルフィルムが、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、次いで剥離したウェブの巾を保持するか、または0～10%巾方向に収縮しながら乾燥して得られたセルロースエステルフィルムであることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0017】6. セルロースエステルフィルムが、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離し、次いで剥離したウェブを、ロール間の距離が流延膜の巾に対し20～300%である複数のロールに巻回しながら搬送しつつ乾燥して得られたセルロースエステルフィルムであることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0018】7. セルロースエステルフィルムが、凸の延伸線をもつことを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0019】8. 溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、該セルロースエステルフィルムは、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離して次いで剥離したウェブの残留溶媒量が5～100質量%の範囲のときに縦方向に延伸倍率1.01倍～1.5倍の範囲で縦延伸して得られたセルロースエステルフィルムをその流延方向と反対方向に搬送しながら縦方向に1.04倍～1.99倍再延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0020】9. 溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、該セルロースエステルフィルムは、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して剥離可能となるまで有機溶媒を蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離して次いで剥離したウェブの残留溶媒量が5～100質量%の範囲のときに巾方向に延伸倍率1.01倍～1.5倍の範囲で横延伸して得られたセルロースエステルフィルムをその流延方向と反対方向に搬送しながら横方向に1.04倍～1.99倍再延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0021】10. セルロースエステルが下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルであることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0022】(I)  $2.3 \leq X+Y \leq 2.85$  (II)  $1.4 \leq X \leq 2.85$  但し、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基及び／またはブチリル基の置換度である。

【0023】11. セルロースエステルのアセチル基の置換度が1.4～2.4であることを特徴とする前記10に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0024】12. セルロースエステルの数平均分子量が60000～300000であることを特徴とする前記10又は11に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0025】13. 前記1～12のいずれか1項に記載の位相差フィルムの製造方法により得られたことを特徴とする位相差フィルム。

【0026】14. 前記13に記載の位相差フィルムを偏光フィルムの少なくとも片面に貼り合わせたことを特徴とする楕円偏光板。

【0027】本発明を更に詳しく説明する。本発明において、セルロースエステル溶液のことをセルロースエステルドープまたは単にドープという。

【0028】先ず、本発明に係わる溶液流延製膜法によるセルロースエステルフィルムの製膜方法について説明する。

【0029】□溶解工程：セルロースエステルのフレークに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該フレークを攪拌しながら溶解し、ドープを形成する工程である。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、冷却溶解法で行う方法、高圧で行う方法等種々の溶解方法がある。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。

【0030】□流延工程：ドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持体ということもある）上に加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体の表面は鏡面となっている。その他の流延する方法は流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調製出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを流延用支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。

【0031】□溶媒蒸発工程：ウェブ（流延用支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を流延用支持体上で加熱し支持体からウェブが剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

【0032】□剥離工程：支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0033】製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来ただけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）として、残留溶媒が多くとも剥離出来るゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。それは、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来るのである。残留溶媒量が多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。



【0034】□乾燥工程：ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いてウェブを乾燥する工程である。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウエーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃で、70～180℃が好ましい。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選ばばよい。

【0035】流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程あるいは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法(テンター方式)が好ましい。

【0036】□巻き取り工程：ウェブを残留溶媒量が2質量%以下となつてからフィルムとして巻き取る工程である。残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

【0037】残留溶媒量は下記の式で表せる。

残留溶媒量(質量%) =  $\{(M-N)/N\} \times 100$  ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0038】セルロースエステルフィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、仕上がりフィルムとして、通常30～200μmの範囲が好ましく、更に35～150μmの範囲が好ましく、特に40～120μmの範囲が好ましい。薄すぎるとフィルムの腰が弱くハンドリング性に劣る場合がある。厚すぎると表示装置が厚くなり例えば、携帯性が損なわれる場合がある。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドーブ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度等をコントロールするのがよい。また、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

【0039】溶液流延製膜法を通しての流延直後からの乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気を、空気とするのもよいが、窒素ガス、炭酸ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は常に考慮されなければならないことは勿論のことである。

【0040】本発明のセルロースエステルフィルムの製膜方法について更に詳しく説明する。

【0041】本発明のセルロースエステルは、アセチル基の置換度とプロピオニル基及び／またはブチリル基の置換度の合計が2.3以上2.85以下であり、かつ、アセチル基の置換度が1.4以上2.85以下であることが好ましい。炭素数2から4のアシル基の置換度がこの範囲より低いと、位相差フィルムとしての耐湿熱性に劣る。また置換度の合計が大きすぎると波長分散特性が負の特性となったり、十分なレタデーションが得られなくなる場合がある。

【0042】本発明のセルロースエステルはセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基あるいはブチレート基が結合したセルロースエステルであることが好ましい。なお、ブチレートは、n-の他にiso-も含む。プロピオネート基の置換度が大きいセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れる。

【0043】本発明に用いられるセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。

【0044】本発明のセルロースエステルは、セルロース原料をアシル化剤が酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応される。アシル化剤が酸クロライド( $\text{CH}_3\text{COCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ )の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。セルロースエステルはアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものでなっており、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。



例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てがアセチル基が結合している。

【0045】アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

【0046】本発明のセルロースエステルの数平均分子量は、60000～300000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に70000～200000が好ましい。

【0047】ドープ形成に有用な塩素系有機溶媒としては、塩化メチレンが挙げられる。非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができる。酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用し得る。特に酢酸メチルが好ましい。

【0048】本発明のセルロースエステルドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらはドープを流延用支持体に流延後溶媒が蒸発をし始めアルコールの比率が多くなるとウェブ(流延膜)がゲル化し、ウェブを丈夫にし流延用支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらが割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることが出来る。これらのうちドープの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。

【0049】ドープ中のセルロースエステルの濃度は15～40質量%、ドープ粘度は10～50Pa・sの範囲に調整されることが良好なフィルム面品質を得る上で好ましい。

【0050】ドープ中には、可塑剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、マツト剤、染料等も添加されることがある。これらの化合物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。液晶画面表示装置用には耐熱耐湿性を付与する可塑剤、酸化防止剤や紫外線防止剤などを添加することが好ましい。

【0051】本発明では可塑剤として知られる化合物を、機械的性質向上、柔軟性を付与、耐吸水性付与、水蒸気透過率低減、レタデーション調整等の目的で添加することが好ましく、例えばリン酸エステルやカルボン酸エステルが好ましく用いられる。リン酸エステルとしては、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、フェニルジフェニルホスフェート等を挙げることが出来る。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステル等、フタル酸エステルとしては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジオクチルフタレート及びジエチルヘキシルフタレート等、またクエン酸エステルとしてはクエン酸アセチルトリエチル及びクエン酸アセチルトリブチルを挙げることが出来る。またその他、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチル、トリアセチン、等も挙げられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートもこの目的で好ましく用いられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数1～8のアルキル基である。アルキルフタリルアルキルグリコレートとしてはメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げることが出来、メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートが好ましく、特にエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく用いられる。またこれらアルキルフタリルアルキルグリコレートを2種以上混合して使用してもよい。

【0052】これらの化合物の添加量は目的の効果の発現及びフィルムからのブリードアウト抑制などの観点から、セルロースエステルに対して1～20質量%が好ましい。

【0053】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、2, 6-ジ-tert-ブチル

ーパークレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、1, 6-ヘキサジオール-ビス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、オクタデシル-3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。特に2, 6-ジ-tert-ブチル-パークレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕が好ましい。また例えば、N, N'-ビス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0054】紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないことから好ましい。紫外線吸収剤の含有量は、0.01~5質量%、特に0.5質量%以上3質量%以下である。

【0055】また、この他、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩などの熱安定剤を加えてもよい。更に帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加える場合がある。

【0056】本発明のセルロースエステルフィルム中に含有させる添加剤は、揮散抑制の点から200℃における蒸気圧が1333Pa以下であることが好ましい。

【0057】本発明では、流延用支持体上にセルロースエステルドープを流延してウェブとし、該支持体上の剥離位置における温度を10~40℃、好ましくは11~30℃とし、且つ該剥離位置におけるウェブの残留溶媒量を10~120質量%とした時点でウェブを剥離することが好ましい。ウェブの剥離時の残留溶媒量をこの範囲にするには、流延後の流延用支持体の表面温度を制御し、ウェブからの有機溶媒の蒸発を効率的に行えるように上記温度範囲にする方法が好ましく用いることができる。支持体温度を制御するには、伝熱効率のよい伝熱方法を使用するのがよい。例えば、液体による裏面伝熱方法が好ましい。ベルト(支持体)マシンにおいて、移送するベルトが下側に来た所の温度制御には、緩やかな風でベルト温度を調節することが出来る。支持体の温度は、加熱手段を分割することによって、部分的に支持体温度を変えることが出来、流延用支持体の流延位置、乾燥部、剥離位置等異なる温度とすることが出来る。

【0058】本発明では、上記セルロースエステルの溶液流延製膜に際して、剥離したウェブの巾を巾保持するかまたは0~10%の割合で巾方向に収縮させながら乾燥することが好ましい。巾保持や巾収縮させる方法としては、例えば、テンターと呼ばれる横延伸機を用いてウェブの両端をクリップやピンで固定し、両端の巾を保持したまま、または狭めながら搬送することで実施できる。この様に乾燥することで、このフィルムを次に1軸に延伸したとき遅相軸の角度むらの小さい位相差フィルムが得られる。

【0059】また、本発明では、上記セルロースエステルの溶液流延製膜に際して、剥離したウェブを複数のロールに巻回しながら搬送しつつ乾燥する場合、ロール間の距離(ロールとウェブが接触する位置から次のロールとウェブが接触する位置までの距離)をウェブの巾に対して30%~300%の距離とすることも好ましい。この様に乾燥することで、遅相軸の角度むらの小さい位相差フィルムが得られる。ロール間の距離の更に好ましい範囲は50%~150%である。

【0060】更に本発明では、上記セルロースエステルフィルムの延伸線が凸形であることが好ましい。この様にすることで、遅相軸の角度むらの小さい位相差フィルムが得られる。通常、延伸線とは、延伸前のフィルムの中方向に線を描いておき、延伸後に得られた線を指すが、ここでは、支持体から剥離される直前のウェブの中方向に線を描いておき、剥離、乾燥を経て最終的に得られたフィルムでの線のことを意味する。

もちろん延伸線は、実際にフィルムに描かれている必要はない。セルロースエステルフィルムの延伸線が凹形か凸形かを判別するには、フィルム巾方向で遅相軸の角度を調べればよい。つまり、フィルムの流延方向を上にして置いたときに、フィルム巾の中央から右側では遅相軸が反時計回りに傾いており、左側では時計回りに傾いていれば、延伸線が凸形であることを意味する。この時、フィルムの遅相軸の縦方向とのなす角度は $\pm 15$ 度の範囲であることが好ましい。角度範囲がこの範囲にあることで遅相軸の角度むらの小さい位相差フィルムが得られるのである。

【0061】以上の様にして得られたセルロースエステルフィルムは、図1に示す凸形の延伸線を有する点に特徴がある。図1はフィルムの溶液流延製膜に係わる延伸線の説明図であるが、ウェブ2の延伸線(支持体上)1は矢印方向に進行し、製膜後は延伸線(製膜後)3となる。

【0062】上記の様にして得られたセルロースエステルフィルムは、まだ面内方向のレタデーションが20nm未満と小さいので、更に少なくとも1軸に延伸して位相差フィルムとする必要がある。

【0063】延伸する方法は次の様に行う。上記の様にして溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムをその製膜時の流延方向とは反対方向に搬送しながら、少なくとも1軸方向に延伸する方法である。フィルムを反対方向に搬送するには、例えば、溶液流延製膜されたセルロースエステルを一旦ロール状に巻き取った後、そのロールからフィルムを繰り出すことで実施できる。

【0064】縦延伸する方法は、特に限定はないが、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法により実施できる。また、同時2軸延伸機も好ましく用いることができる。つまりフィルムの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を縦方向(搬送方向)にクリップやピンの間隔を広げることで行うことができる。リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかに延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。縦方向の延伸倍率は、1.05倍～2.0倍の範囲であることが好ましい。延伸倍率が小さすぎると位相差フィルムとしてレタデーションが不十分な場合があり、延伸倍率が大きすぎるとフィルムの白濁が生じる場合がある。フィルムの屈折率 $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ (それぞれ縦方向、横方向、厚み方向の屈折率を示す)が所望の値となるように延伸倍率、温度、横方向の巾収縮率などをコントロールすることが好ましい。この様にしてセルロースエステルフィルムを延伸した場合の延伸線は図2の様に凸形になる。図2はフィルムの縦延伸に係わる延伸線の説明図であるが、ウェブ2の延伸線(延伸前)4は、ロール延伸機5で延伸され、延伸線(延伸後)6のようになる。この延伸線はセルロースエステルフィルムの巾方向に直線を描いておき、延伸後にどうなるかを調べたものである。セルロースエステルフィルムにあらかじめ凸形の延伸線を有するように製膜しておき、次いで製膜時の搬送方向と反対方向に搬送しながら1軸方向に縦延伸することで延伸時に生じる延伸線を相殺でき、フィルムの遅相軸の角度むらを少なくすることができるのである。

【0065】横延伸する方法は、特に限定はないがテンターと呼ばれる横延伸機を好ましく用いることができる。つまりウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を横方向に広げて横方向に延伸する方法である。位相差フィルムの用途によっては縦方向と厚さ方向の屈折率を近づけたい場合がある。この場合は、同時2軸延伸機を用いて搬送方向(縦方向)にクリップやピンの搬送方向の間隔を縮めながら行うことで、縦方向と厚み方向の屈折率を近づけることができる。テンタークリップの駆動方式としては、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかに延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。横方向の延伸倍率は、1.05倍～2.0倍の範囲であることが好ましい。延伸倍率が小さすぎると位相差フィルムとしてレタデーションが不十分な場合があり、延伸倍率が大きすぎるとフィルムの白濁が生じる場合がある。フィルムの屈折率 $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ (それぞれ縦方向、横方向、厚み方向の屈折率を示す)が所望の値となるように延伸倍率、温度、縦方向の収縮率などをコントロールすることが好ましい。この様にしてセルロースエステルフィルムを延伸した場合の延伸線は図3の様に凸形になる。図3はフィルムの横延伸に係わる延伸線の説明図であるが、ウェブ2は、テンターオープン7で、テンタークリップ8により横延伸され延伸前の延伸線4は延伸線(延伸後)6となる。この延伸線はセルロースエステルフィルムの巾方向に直線を描いておき、延伸後にどうなるかを調べたものである。セルロースエステルフィルムにあらかじめ凸形の延伸線を有するように製膜しておき、次いで製膜時の搬送方向と反対方向に搬送しながら1軸方向に横延伸することで延伸時に生じる延伸線を相殺でき、フィルムの遅相軸の角度むらを少なくすることができるのである。

【0066】本発明では次の方法も好ましく用いることができる。つまり溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、該セルロースエステルフィルムは、セルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流

延して有機溶媒を剥離可能となるまで蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離して次いで剥離したウェブの残留溶媒量が5～100質量%の範囲のときに縦方向に延伸倍率1.01倍～1.5倍の範囲で縦延伸して得られたセルロースエステルフィルムをその流延方向と反対方向に搬送しながら縦方向に1.04倍～1.99倍再延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法または溶液流延製膜法により得られたセルロースエステルフィルムを少なくとも1軸方向に延伸する位相差フィルムの製造方法において、該セルロースエステルフィルムはセルロースエステルと有機溶媒とを含むセルロースエステルドープを支持体上に流延して有機溶媒を剥離可能となるまで蒸発させた後、ウェブを支持体から剥離して次いで剥離したウェブの残留溶媒量が5～60質量%の範囲のときに巾方向に延伸倍率1.01倍～1.5倍の範囲で横延伸して得られたセルロースエステルフィルムをその流延方向と反対方向に搬送しながら横方向に1.04倍～1.99倍再延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法である。この様に予め1段目の延伸を行うことで、再延伸の倍率を小さく抑えることができる。その結果延伸線の凸形を小さくすることができる。更に、1段目の延伸と再延伸時の搬送方向を反対方向にすることで、延伸線が相殺され、フィルムの遅相軸の角度ムラを極めて少なくすることが出来る。

【0067】ウェブ中の残留溶媒量が多すぎると十分な効果が得られず、また、少なすぎると延伸が著しく困難となり、ウェブの破断が発生してしまう場合がある。また、延伸倍率が小さすぎると十分な効果が得られず、大きすぎると延伸が困難となり破断が発生してしまう場合がある。延伸倍率の更に好ましい範囲は1.1倍～1.4倍の範囲である。

【0068】延伸温度は、本発明の方法では、高温に加熱しなくても延伸可能であるが、乾燥と延伸を兼ねることが、工程を短くすることができるので好ましい。しかし、ウェブの温度が高すぎると、可塑剤が揮散するので、室温(15℃)～160℃以下の範囲が好ましい。なお、この場合のように延伸と乾燥を兼ねる場合、延伸終了時点での残留溶媒量は5～60質量%の範囲にあることが好ましい。更に10～30質量%が好ましい。

【0069】ウェブを延伸する方法には特に限定はないがテンターと呼ばれる横延伸機を好ましく用いることができる。つまりウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を横方向に広げて横方向に延伸する方法である。縦方向に延伸または収縮させるには、同時2軸延伸機を用いて搬送方向(縦方向)にクリップやピンの搬送方向の間隔を広げたりまたは縮めることを行うことができる。リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかに延伸を行うことができ、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

【0070】また、縦方向に延伸する方法としては、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法も用いることができる。再延伸については前述したセルロースエステルフィルムの延伸方法を用いることができる。セルロースエステルフィルムの製膜中の延伸倍率と再延伸の延伸倍率の合計は1.05倍～2.0倍の範囲が好ましい。

【0071】以上の様にして得られた位相差フィルムは、フィルムの遅相軸方向(フィルム面内での屈折率の最大方向)が、巻き取り方向またはその直角方向(フィルムの巾方向)に対して±15度の範囲にあることが好ましく、更に±5度の範囲にあることが好ましく、特に±1度の範囲にあることが好ましい。

【0072】フィルムのレタデーション値は、組み合わせる液晶セルのタイプによりその好ましい範囲がある。例えばTNタイプの液晶セルと組み合わせる場合、面内のレタデーション $R_o$ は20nm～200nmが好ましく、更に30nm～100nmが好ましい。厚み方向のレタデーション $R_t$ は0nm～400nmが好ましく、更に50nm～200nmが好ましい。また、 $R_t$ と $R_o$ の比 $R_t/R_o$ は1.0～5.0が好ましく、更に1.4～3.0が好ましい。フィルムのレタデーション値をこの範囲とすることで視野角特性に優れた位相差フィルムが得られる。本発明の位相差フィルムは、波長400～700nmの範囲で、長波長ほど大きい位相差を示す。このような特性は、位相差フィルムを特に四分の一波長板として用いる場合に特に好ましいものである。波長450nm、590nm、650nmでの位相差をそれぞれ $R_{450}$ 、 $R_{590}$ 、 $R_{650}$ としたとき、 $0.5 < R_{450}/R_{590} < 1.01$ 、 $0 < R_{650}/R_{590} < 1.5$ の範囲にあることが、直線偏光を円偏光にする機能に優れるので好ましい。

【0073】本発明の位相差フィルムを四分の一波長板として用いる場合は、 $R_{590}$ は、 $137.5\text{nm} \pm 20\text{nm}$ が好ましく、更に $137.5\text{nm} \pm 10\text{nm}$ であることが好ましい。この範囲とすることで、良好な四分の一波長板の機能が得られる。

【0074】上記の様な光学特性を得るためには、位相差フィルムの遅相軸方向の屈折率 $N_x$ と進相軸方向(フィルム面内の遅相軸と直交する方向)の屈折率 $N_y$ の差が、0.0005以上、0.0050以下とする必要がある。更に好ましい範囲は、0.0010以上、0.0030以下である。

【0075】また、フィルムの遅相軸方向の屈折率 $N_x$ 、進相軸方向の屈折率 $N_y$ 、厚み方向の屈折率 $N_z$ としたとき、 $(N_x - N_y) / 2 - N_z$ が0.0005以上0.0050以下とすることも有効である。

【0076】フィルムの屈折率を上記範囲とするには、前述したようにフィルムの延伸条件を適宜コントロールすることにより達成できる。

【0077】本発明の位相差フィルムの光弾性係数は、絶対値で、 $60 \times 10^{-13} \text{cm}^2 / \text{dyne}$ 以下が好ましく、更に $20 \times 10^{-13} \text{cm}^2 / \text{dyne}$ 以下が好ましい。光弾性係数はエリプソメーターで求めた値である。また、フィルムのガラス転移温度は、 $120^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、更に $140^\circ\text{C}$ 以上が好ましい。ガラス転移温度は、示差走査型熱量計(DSC)を用いて昇温速度 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ で測定したときにフィルムのガラス転移に由来するベースラインが変化しはじめる温度と再びベースラインに戻る温度との平均値として求めたものである。位相差フィルムは携帯端末やカーナビゲーションなどの表示装置を構成する部品として屋外で使用される機会が多く、耐熱性が要求される。位相差フィルムの特性が上記の範囲にあることにより視野角の劣化がなく、表示が着色しない良好な表示装置が得られるのである。

【0078】本発明の位相差フィルムは、更に液晶樹脂や他の位相差フィルムを少なくとも片面に積層してもよい。これにより高度に位相差をコントロールでき、視野角が高度に向上できる。

【0079】本発明の位相差フィルムは、偏光フィルムの少なくとも片面に貼り合わせることで楕円偏光板とすることができる。

【0080】偏光フィルムは従来から公知のものを用いることが出来、例えば、ポリビニルアルコールフィルムの如きの親水性ポリマーフィルムを、沃素のような二色性染料で処理して延伸したものである。偏光フィルムは、それ単体では、十分耐久性がないので、一般には、その両面に保護フィルムとしてセルローストリアセテートフィルムを接着してある。

【0081】楕円偏光板をなすには、この保護フィルム付の偏光フィルムと貼り合わせてもよいし、保護フィルムを兼ねて直接偏光フィルムと貼り合わせてもよい。特に本発明の位相差フィルムはその表面を鹼化処理することにより、従来から使用されているような水溶性ポリマーの水溶液からなる接着剤を用いて偏光フィルムと貼り合わせることができる。この水溶性ポリマー接着剤は完全鹼化型のポリビニルアルコール水溶液が好ましく用いられる。

【0082】このようにして得られた楕円偏光板は、種々の表示装置に使用出来る。表示装置としては、液晶表示装置、有機電解発光素子、プラズマディスプレイ等があり、例えば、一枚偏光板反射型液晶表示装置の場合、その構成は、表側から、偏光板保護フィルム／偏光子／本発明の位相差フィルム／ガラス基盤／ITO透明電極／配向膜／TN型液晶／配向膜／金属電極兼反射膜／ガラス基板である。従来の場合、偏光板保護フィルム／偏光子／偏光板保護フィルム／位相差板／ガラス基盤／ITO透明電極／配向膜／TN型液晶／配向膜／金属電極兼反射膜／ガラス基板の構成となる。従来の構成では、位相差板の波長に対する位相差特性が不十分であるため着色が見られるが、本発明の位相差フィルムを用いることで着色のない良好な液晶表示装置が得られる。

【0083】また、コレステリック液晶からなる反射型偏光素子の場合、バックライト／コレステリック液晶層／本発明の位相差フィルム／偏光子／偏光板保護フィルムの構成で用いることができる。

【0084】また、本発明の位相差フィルムを四分の1波長板として用いた偏光板の場合、自然偏光を円偏光に変換できる円偏光板となる。これは、プラズマディスプレイや有機ELディスプレイ等の前面板に設置することで反射防止フィルムや防眩フィルムとして働き、着色や視認性の劣化を防止できる。また、タッチパネルの反射防止にも使用できる。

【0085】有機電解発光素子は有機EL素子とも呼ばれ、例えばジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第25巻773項(1986年)等で紹介されているものである。その構成は、例えば、透明基盤／陽極／有機発光層／陰極、または透明基盤／陽極／正孔注入輸送層／電子注入輸送発光層／陰極、または透明基盤／陽極／正孔注入輸送層／電子注入輸送層／陰極、または透明基盤／陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入輸送層／陰極などの順で構成されている。この構成では、外部からの光が透明基盤側から入り、陰極表面で反射した光が写ってしまい視認性が悪い。ところが、透明基盤の表面に円偏光板を設けることで、陰極表面での反射光を遮断できるので視認性に優れたディスプレイとなるのである。

【0086】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0087】



【実施例】実施例中の各測定及び評価方法は以下の方法で行った。

〈セルロースエステルの数平均分子量〉ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により下記条件で測定する。

溶媒:アセトンカラム:MPW×1(東ソー(株)製)

試料濃度:0.2W/v%流量:1.0ml/分試料注入量:300μl標準試料:ポリメタクリル酸メチル(Mw=188,200)

温度:23℃。

【0088】〈フィルムの遅相軸の角度、遅相軸方向の屈折率 $N_x$ 、進相軸方向の屈折率 $N_y$ 、厚み方向の屈折率 $N_z$ 、面内方向のレタデーション $R_o$ 、厚み方向のレタデーション $R_t$ 〉フィルムの巾方向に50mm間隔で測定用サンプルを切り出し、以下のように測定を行い平均値で表した。それぞれの特性値のむらは、最大最小の差で表した。

【0089】自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて23℃55%RHの雰囲気下で590nmの波長において3次元屈折率測定を行い、遅相軸の横方向とのなす角度および遅相軸方向の屈折率 $N_x$ 、進相軸方向の屈折率 $N_y$ 、厚み方向の屈折率 $N_z$ を求める。面内方向のレタデーション( $R_o$ )および厚み方向のレタデーション( $R_t$ )を下記式から算出した。なお、式中 $d$ はフィルムの厚み(nm)である。

【0090】 $R_t = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$   $R_o = (N_x - N_y) \times d$  〈フィルムの波長分散特性 $R_{450} / R_{550}$ 、 $R_{650} / R_{550}$ 〉自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて23℃55%RHの雰囲気下で波長分散測定を行い求めた。

【0091】実施例1アセチル基の置換度1.95、プロピオニル基の置換度0.7、数平均分子量75000のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、トリフェニルフォスフェイト8質量部、エチルフタリルエチルグリコレート3質量部、酢酸メチル300質量部、エタノール90質量部を加圧密閉容器に投入し、80℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No.244を使用して濾過し製膜に供した後、ドープを50℃まで下げて一晩静置して、脱泡操作を施した。

【0092】上記のドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて55℃に温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトから生乾きのフィルムを剥離した。なお、ステンレスベルトの表面からは70℃の温風を搬送方向と平行に流した。剥離時のフィルム中の残留溶媒量は70質量%であった。

【0093】次いで剥離したフィルムを、テンタークリップで両端を把持させながら60℃で10分間搬送しながら乾燥させた。この時フィルム巾が5%収縮するようにテンタークリップ巾を調節した。ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚120μmのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.2質量%であった。得られたセルロースエステルフィルムは凸形の延伸線を有していた。

【0094】次にフィルムの搬送方向を製膜時とは反対の方向に搬送しながら複数のロールからなるロール延伸機でフィルムを160℃に加熱して1.5倍に搬送方向(縦方向)に延伸した。延伸後直ちに室温まで冷却し100μmの位相差フィルムを得た。

【0095】実施例2実施例1と同様にして得たドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて55℃に温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトから生乾きのフィルムを剥離した。なお、ステンレスベルトの表面からは70℃の温風を搬送方向と平行に流した。剥離時のフィルム中の残留溶媒量は70質量%であった。

【0096】次いで剥離したフィルムを、複数のロールに巻回しながら搬送し60℃で10分間乾燥させた後、更にロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚120μmのセルロースエステルフィルムを得た。なお、ロールの間隔はフィルム巾に対して100%となるように配置した。最終的なフィルム残留溶媒量は0.2質量%であった。得られたセルロースエステルフィルムは凸形の延伸線を有していた。

【0097】次にフィルムの搬送方向を製膜時とは反対の方向に搬送しながら複数のロールからなるロール延伸機でフィルムを160℃に加熱して1.5倍に搬送方向(縦方向)に延伸した。延伸後直ちに室温まで冷却し100μmの位相差フィルムを得た。

【0098】実施例3アセチル基の置換度1.95、プロピオニル基の置換度0.7、数平均分子量75000のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、トリフェニルフォスフェイト8質量部、エチルフタリルエチル



グリコレート3質量部、塩化メチレン336質量部、エタノール64質量部を加圧密閉容器に投入し、70℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し製膜に供した後、ドープを35℃まで下げて一晩静置して、脱泡操作を施した。

【0099】上記のドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて35℃に温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトから生乾きのフィルムを剥離した。なお、ステンレスベルトの表面からは45℃の温風を搬送方向と平行に流した。剥離時のフィルム中の残留溶媒量は100質量%であった。

【0100】次いで剥離したフィルムを、複数のロールに巻回しながら搬送し50℃で10分間乾燥させた後、更にロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmのセルロースエステルフィルムを得た。なお、ロールの間隔はフィルム巾に対して50%となるように配置した。最終的なフィルム残留溶媒量は0.1質量%であった。得られたセルロースエステルフィルムは凸形の延伸線を有していた。

【0101】得られたセルロースエステルのロールを繰り出しながら次の様にして横延伸を行った(延伸時の搬送方向はセルロースエステルフィルムの製膜時と反対方向になる)。

【0102】フィルムの両端をクリップで把持させテンターに導入し横延伸を行った。延伸温度150℃、延伸倍率1.5倍とした。延伸後直ちに25℃まで冷却し75μmの位相差フィルムを得た。

【0103】比較例1実施例1で延伸時の搬送方向をセルロースエステルフィルム製膜時と同方向に変更した以外は同様にして行った。

【0104】比較例2実施例2で延伸時の搬送方向をセルロースエステルフィルム製膜時と同方向に変更した以外は同様にして行った。

【0105】比較例3実施例3で延伸時の搬送方向をセルロースエステルフィルム製膜時と同方向に変更した以外は同様にして行った。

【0106】実施例4アセチル基の置換度2.65、数平均分子量150000のセルロースアセテート100質量部、トリフェニルフォスフェイト10質量部、エチルフタリルエチルグリコレート2質量部、塩化メチレン300質量部、エタノール50質量部を加圧密閉容器に投入し、70℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し製膜に供した後、ドープを35℃まで下げて一晩静置して、脱泡操作を施した。

【0107】上記のドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて35℃に温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、10℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトから生乾きのフィルムを剥離した。剥離時のフィルム中の残留溶媒量は50質量%であった。次いで剥離したフィルムを、複数のロールからなるロール延伸機でフィルムを100℃に加熱して1.2倍に搬送方向(縦方向)に延伸した。延伸後直ちに室温まで冷却し80μmのセルロースエステルフィルムを得た。フィルム中の残留溶媒量は0.15質量%であった。得られたセルロースエステルフィルムは凸形の延伸線を有していた。

【0108】次にフィルムの搬送方向を製膜時とは反対の方向に搬送しながら複数のロールからなるロール延伸機でフィルムを170℃に加熱して1.3倍に搬送方向(縦方向)に延伸した。延伸後直ちに室温まで冷却し70μmの位相差フィルムを得た。

【0109】実施例5実施例4と同様にして得たドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて35℃に温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、10℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトから生乾きのフィルムを剥離した。剥離時のフィルム中の残留溶媒量は50質量%であった。次いで剥離したフィルムを、テンタークリップでフィルム両端を把持しながら100℃で1.2倍横延伸した。更にロール搬送させながら120℃で10分間乾燥し、膜厚80μmのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.15質量%であった。得られたセルロースエステルフィルムは凸形の延伸線を有していた。

【0110】次にフィルムの搬送方向を製膜時とは反対の方向に搬送しながらフィルムを、テンタークリップでフィルム両端を把持しながら170℃で1.3倍横延伸した。延伸後直ちに室温まで冷却し70μmの位相差フィルムを得た。

【0111】

【表1】

	R t n m	R o n m	遅相軸の角度むら度	R450／R550	R650／R550
実施例 1	120	100	1	0.85	1.05
実施例 2	120	100	2	0.85	1.05
実施例 3	120	50	4	0.82	1.07
比較例 1	120	100	20	0.85	1.05
比較例 2	120	100	20	0.85	1.05
比較例 3	120	50	30	0.82	1.07
実施例 4	120	100	0	0.85	1.05
実施例 5	85	50	1	0.85	1.05

【0112】表1から明らかなように、本発明に依れば正の波長分散特性があり、更に遅相軸の角度むらが少ない位相差フィルムが得られることが分かる。

【0113】実施例6厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で4倍に延伸して偏光フィルムを作った。この偏光フィルムの片面に鹼化処理した80μmのセルローストリアセテートフィルム(コニカタック)を完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として用いて貼り合わせ保護フィルム付の偏光フィルムを作製した。

【0114】更に上記保護フィルム付の偏光フィルムの保護フィルムのない面に、実施例1で得られた位相差フィルム(60℃、2mol/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間浸漬し水洗した後、100℃で10分間乾燥し、アルカリ鹼化処理したもの)を完全鹼化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として用いて貼り合わせ楕円偏光板を作製した。なお、位相差フィルムの遅相軸と偏光フィルムの偏光軸とのなす角度は、平行になるように貼り合わせた。

【0115】〈位相差フィルムの光学的均一性の評価〉位相差フィルムの面が内側になるようにして上記楕円偏光板／市販の直線偏光板／バックライトの構成とし、市販の直線偏光板を回転させ、クロスニコルの状態で観察した。位相差フィルムにレタデーションや遅相軸のむらがなければ均一な暗視野が得られることになる。

【0116】(結果)本発明で得られた位相差フィルムでは、均一な暗視野が得られ、位相差フィルムとして十分な光学的均一性があることが分かった。同様に比較例1のフィルムを用いて同様の評価をしたところ均一な暗視野が得られず位相差フィルムとしての光学的均一性に不十分であった。

【0117】

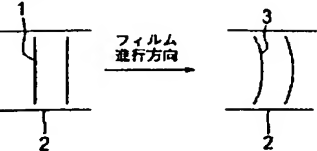
【発明の効果】本発明により、正の波長分散特性があり、遅相軸方向の角度むらが少ない位相差フィルムとその製造方法及び楕円偏光板を得た。

図の説明

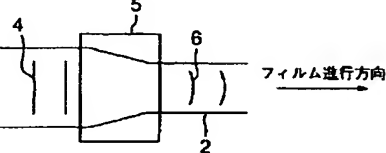
- 【図面の簡単な説明】
- 【図1】フィルムの溶液流延製膜に係わる延伸線の説明図である。
- 【図2】フィルムの縦延伸に係わる延伸線の説明図である。
- 【図3】フィルムの横延伸に係わる延伸線の説明図である。
- 【符号の説明】
- 1 延伸線(支持体上)
  - 2 ウェブ
  - 3 延伸線(製膜後)
  - 4 延伸線(延伸前)
  - 5 ロール延伸機
  - 6 延伸線(延伸後)
  - 7 テンターオープン
  - 8 テンタークリップ

図面

【図1】



【図2】



【図3】

